

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-203182

(P2001-203182A)

(43) 公開日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テラワード (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z
	6 4 3		6 4 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 ○ L (全 8 頁)

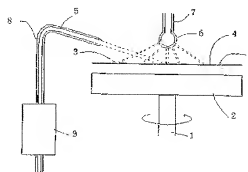
(21) 出願番号	特願2000-110011 (P2000-11001)	(71) 出願人	390039519 株式会社ビューアレックス 神奈川県横浜市港北区新羽町735番地
(22) 出願日	平成12年1月19日 (2000.1.19)	(72) 発明者	村岡 久志 神奈川県横浜市港北区新羽町735番地 株式会社ビューアレックス内
		(74) 代理人	100094368 非理工士 岩見谷 真志

(54) 【発明の名称】 物品表面の清浄化方法およびそのための清浄化装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 積状の材料部品の表面に対して、表面における状態や機能にダメージを与える恐れのある物理的作用を利用しないで、特に除去の難しい有機膜付着物が短時間に除去出来る清浄化装置を提供する。

【解決手段】 表面が付着物で汚染された物品の表面に第1ノズル5及び第2ノズル7からそれぞれ塩基水溶液とオゾン水溶液を同時に供給し、その際に前記表面が継続して新鮮な塩基水溶液とオゾン水溶液に接触するようにすることによりオゾンを経表面で分解させ、前記付着物を除去する物品表面の清浄化方法。



(2)

特開2009-126318 2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が付着物で汚染された物品の表面に塩基水溶液とオゾン水溶液を同時に供給し、その際に前記表面に供給した新鮮な塩基水溶液とオゾン水溶液とが接触するようにすることによりオゾンが該表面で分解させ、前記付着物を除去する物品表面の洗浄化方法。

【請求項2】 前記物品が板状であり、その表面に沿って塩基水溶液の薄い層を移動させ、同時にオゾン水溶液を該薄層に供給する、請求項1の物品表面の洗浄化方法。

【請求項3】 塩基水溶液に過酸化水素を添加した請求項1または2の洗浄化方法。

【請求項4】 板状の物品の表面に沿う塩基水溶液の移動が該板状物品の回転と該水溶液のノズルによる供給とでなされる請求項2または3の洗浄化方法。

【請求項5】 塩基水溶液に含まれる塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムおよび水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムから選ばれた請求項1～4のいずれか1項の洗浄化方法。

【請求項6】 板状物品の表面がその面に対し垂直な回転軸によって回転する機構と、該表面全体に塩基水溶液の薄い層の形成を生ぜしめる塩基水溶液供給用ノズルと、該表面上にオゾン水溶液を供給する1または複数の第2ノズルとを有し、該表面の全面でオゾンが分解されるようにし、さらに第1ノズルの供給液の流の加熱機構が形成された板状物品表面の洗浄化装置。

【発明の技術的説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は物品表面、特に板状の物品、例えば半導体シリコンウェーハ、液晶用ガラス基板等の表面に付着した有機汚染物や微粒子等を除去する表面洗浄方法およびそのための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体用シリコンウェーハはこれを使用するデバイス特にLSIが高度化することによってウェーハ上の汚染物を除去する洗浄法も高にその能力の向上が要請されてきた。従ってデバイス用の基板例えば液晶用ガラス基板もその高度化とともに洗浄能力の向上が必要となっているが、これらシリコンウェーハの高に開発された洗浄液を応用することでも十分間に合っている。電子部品或いは精密機器部品等で板状のもの或いはその材料でも、より精密な脱脂洗浄等が要求されている。これらのための装置や方法の開発も半導体分野からの波及とみられる場合が多い。

【0003】従ってシリコンウェーハの洗浄技術向上が重要である。この分野では多くの開発がなされてきた。

が、微粒子除去に関しては湿式洗浄を越える方式がまだない。シリコンウェーハが洗浄液に浸した時ウェーハ面は食に耐えるが、液中の微粒子のヒータ電位は酸がアルカリ性の場合食になるものが多い。アンモニア水と過

酸化水素と水よりなるAPM洗浄液（標準組成は1容：1容：5容で濃度は70～80℃の熱液）はエッチング作用と発泡作用がありさらにこの熱液による原料効果も加わるので、微粒子除去の目的では従来から広く使われている。組成比や洗浄槽の設備等で改良が行われているが、APMによる浸漬洗浄は長いシリコン洗浄の主流であって現在も変わっていない。同様のメカニズムによるコリン過酸化水素による浸漬洗浄が使われる場合もある。

【0004】湿式処理による有機物の除去は、硫酸と過酸化水素の混合液で120～140℃の処理を行うSPM洗浄が最も効力で従来から現在に至るまで広く使われている。半導体製造工程における有機物の除去で、最も機会が多くかつ重要な工程目的を管したフォトレジストの除去である。通常このレジストは酵素プラズマでアッシングして除去しているが、この場合レジストを完全に剥離しても、金属不純物を含む残りの微粒子が剥離後の面に残留してその完全な除去が難しくなる。そこで、フォトレジスト膜を傷み残してアッシングを止め、その後このSPM処理をバッチ方式で10～15分実施して残存有機物を除去することが一般に常法となっている。

【0005】SPM処理は経済的理由から同一の処理液を多回使用するのので、次第に過酸化水素が分解して生じた水で希釈されていく。超LSI用のフォトレジストとしては一般にノボラック型のポリレジストが使われ、この場合はシリコン酸化物膜との密着性をよくするものヘキサメチルジシラン（HMDS）の層がレジスト一酸化膜界面に設けられているが、SPM液が薄まる、HMDSは急速に除去し難くなる。HMDS膜が残存すると後の工程で異常を生じることがある。HMDS膜を完全に除くにはAPM処理を10分以上行うことが有効である。APMは過酸化水素の酸化力が加わったアルカリ性処理である為有機物を除く作用も優れている。従って一般に、APM処理によるようなAPM処理を継続させることが多い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】SPMは硫酸の濃度が高かつ高温の処理である為、廃液処理並びに排気処理ともに費用がかかりしかも環境汚染の点で問題である。また操作自体の安全性の点でも特別の考慮が必要である。そこで20ppm以上のオゾンを含む水でフォトレジストを除去する方法が登場してきた。処理温度も40℃以下でよく、環境汚染に關しても対策が比較的容易なのでSPMの諸問題は解決されている。それはオゾンが有機物に対して強い酸化作用を示すからである。しかし発明者が行った実験によれば、オゾン水溶液でHMDS膜はほとんど除去出来ないことが分かった。

【0007】一方、シリコンウェーハ大口径化の動向は、従来のバッチ方式の浸漬洗浄に換えてウェーハをス

(3)

特開2009-1203182

3

ピンさせながら洗浄液を供給する枚葉方式の表用化を求めている。この場合は生産性上の要求から、枚葉洗浄の時間が短ましくは1分長くとち2分で仕上げる必要がある。従って従来の浸漬洗浄の場合より洗浄作用が速かに加速する方法が必要である。本発明はシリコンウエハ上の有機物等にシリコン表面では最も除去の難しいHMDS膜を1ヶ月以内に除去出来る枚葉処理を提供しようとしている。

【0008】最近の学会などの発表によれば スピン洗浄に供給する洗浄液用のノズルをMH2層の超音波を放射するノズルとすると、洗浄液の組成によっては例えばオゾン水溶液や過酸化水素水等の場合、ウエハ面に大量のOHラジカルが発生して有機物や微粒子の除去が著しく向上する。しかも強いMH2超音波洗浄は、デバイス製造工程にあるウエハ上では腐蝕パターンにダメージを与える危険性を伴う。

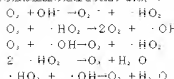
【0009】本発明は、精密で微細な構造物をもつ板状の部品や材料を均一とする。物品の表面に対してダメージを与える恐れのある特別な物理的作用、即ちMH2超音波照射や高圧ジェット噴射等を使用することなく、特に除去の難しい有機物の付着に対して優れた洗浄効果が得られる物品の洗浄方法及び洗浄装置を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、表面が付着物で汚染された物品の表面に塩基水溶液とオゾン水溶液を同時に供給し、その際に前記表面が連続して新鮮な塩基水溶液とオゾン水溶液に接触するようにすることによりオゾンが該表面で分解させ、前記付着物を除去する物品表面の洗浄方法を提供するものである。前記表面が連続して新鮮な塩基水溶液とオゾン水溶液に接触するようにするには、物品を回転させてもよいし、及び/又は排水溶液の供給方法を変えてもよい。

【0011】本発明は、この洗浄方法の一形態として、物品が板状であり、その表面に沿って、塩基水溶液の薄い層を移動させ、同時にオゾン水溶液を該薄層に噴射し、オゾンが該表面で分解させることにより該表面の付着物を除去する方法を提供するものである。

【0012】さらにこの目的をより効果的に達成するため、本発明の洗浄方法は上記の処理を実施する際、本



反応は発熱反応であり、基板表面で起こりやすい。それは反応熱が放出する高いエネルギーを基板が吸収するからである。従ってオゾン水溶液のオゾン分子が基板表面に近いところでOH⁻イオンと会合するようにオゾン水を

4

* 塩基水溶液中に過酸化水素を添加して行うことが好ましい。

【0013】また、本発明は枚葉処理に適しているが、板状物品の表面に沿う塩基水溶液の移動を該板状物品回転と排水溶液のノズルによる供給で行い、上記オゾン水溶液を該表面に噴射してオゾンで分解させる板状の物品表面の洗浄方法を提供するのである。

【0014】尚、本発明の洗浄方法を実施出来る装置として、板状物品の表面がその面に対し垂直な回転軸によって回転する構造物、該表面全体に塩基水溶液の薄い層の流れを生ぜしめる塩基水溶液供給用第1ノズルと、該表面上にオゾン水溶液を噴射する1または複数の第2ノズルとを有し、該表面の全面でオゾンで分解させるようにし、さらに第1ノズルの供給流の急な加熱構造物が設置された板状物品表面の洗浄装置を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下の説明は代表的な例として、物品が板状である場合、特に板状の材料部品について行うが、これに限定されるものではない。

【0016】アルカリ性塩基液はその酸化作用により有機物の種類によってはかなりの除去能力がある。本発明はオゾン分解に伴うラジカルが発生によりその能力を昇進せよとするものである。上述したようにシリコンウエハの洗浄では塩基-過酸化水素洗浄が有機物除去と微粒子除去効果を兼ねた最も強力なものであった。本発明はこれについて、オゾン分解に伴うラジカルが発生を利用して指速に洗浄効果を強化しようとするものである。従って、最適な実施の形態はラジカルが発生条件を最適にしたものとして提示される。

【0017】塩基の水溶液がオゾンの水溶液と混合した場合、塩基水溶液のOH⁻イオン濃度が高い程また流速が高い程急速にオゾン水を分解する。例えば、pHが13の場合、室温でも数秒で実質的にオゾンが消失する。このオゾンの分解の反応のメカニズムは、古くからラジカル反応と考えられてきた。J.Kess (Trans Faraday Soc, Vol. 31, 666(1935))によれば次のようにまずH₂O₂ラジカルが出来て、連鎖反応で、O₂が分解する。この連鎖には発生するOHラジカルも関与する。

【0018】

噴射すればラジカルが発生してオゾンが分解しやすく、その為には特に高圧の噴射を行う必要はない。H₂O₂ラジカルやOHラジカルは有機物を分解する作用が極めて強いので、加熱した塩基水溶液の効果と相俟って塩基濃

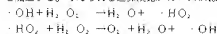
(4) 特開2019-1263182

5

粉では分解し難い有機物も容易に除去が可能となるのである。

【0019】追時間短縮形式から、塩基の濃度が高いラジカルの発生量が増えることが分かる。しかし単に塩基の濃度を高くするとシリコン面に対して有害なエッチング作用を生じる。過酸化水素を添加しておける作用が抑制され、半導体分野で塩基-過酸化水素洗浄が使われる理由の一つでもある。しかし、本発明で過酸化水素を添加した塩基水溶液を使用することは有機物除去に閉してさらに積極的な効果を期待するものである。

【0020】過酸化水素がオゾンの分解を加速する触媒として作用することも古くから知られている。上記連鎖反応による塩基のオゾン分解に関し、 H_2O_2 の共存は O_3 並びに H_2O_2 ラジカルの発生を増加させ、この分解を加速する。考えられる連鎖反応メカニズムは、



である。これら増加したラジカルにより基板上の有機汚染物の分解はさらに加速され、効果的に除去される。

【0021】このようなラジカルによる強力な有機物除去作用は溶剤除去に効果があり、よく知られたゼータ電位に基づく溶剤除去作用に追加される。クリーンルームに露置された基板上の溶剤は通常DOP等の有機汚染物の液膜として基面に固着している。短時間の枚葉洗浄では、塩基-過酸化水素処理の僅かなエッチング作用がこの固着溶剤をリフトオフすることは難しい。しかし本発明のラジカル作用によれば、液膜状有機物は除去容易、該固着溶剤を溶解させる。

【0022】ラジカル発生量が OH^- イオン濃度に依存すると本発明の対象としては銅塩基のアンモニアより強塩基を使う方が有利に望ましい。しかし、APM自体は従来のもより有機汚染除去能力が弱く強いので、目的に応じて利用し、組成はAPMに準じてよい。 $NaOH$ や KOH のような金属元素を含む無機強塩基は半導体分野では嫌われるが、該洗浄液が金属の場合は有用である。使用濃度は以下の有機のものに準じる。

【0023】半導体分野の多くの金属元素を含まない強塩基としては有機強塩基の水溶液アトメチルアンモニウム（TMAH）と水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム（コリン）が好ましい。後者には、それがあるヒドロキシエチル基が、式 $-(CH_2)_nCH_2OH$ 、 n

【ただし、 n は2又は3】で置換された強塩基類も含まれていることが好ましい。これらは $1 \sim 6$ 、 0.1 モル程度の希薄水溶液で十分に洗浄効果を上げることが出来る。洗浄対象によっては $10 \sim 60$ ppm程度の非常に希薄な液でも有効である。半導体分野では過酸化水素と共に使用することが望ましくその濃度は重量%で有機強塩基の 0.1 倍から等濃度程度が好適である。 20 倍から 50 倍程度が好ましい。これらは殆ど無臭で環境を汚染することが少ない。廃液上薬品の分解を必要とする濃度分

19

のモル濃度が僅かなので廃液処理が容易である。従って本発明を実施する上で最も適する。

【0024】照射するオゾン水溶液のオゾン濃度は出来るだけ高いことが望ましい。オゾンの飽和濃度は導入するガス中のオゾン濃度に比例する。給電方式の高純度オゾン発生装置は通常 $200 \sim 600$ ppm程度のオゾン濃度なので、これを室温の水に飽和させた場合 30 ppm前後となる。本発明の場合、 10 ppm程度のオゾン水溶液でも一定の効果が認められる。本発明では基板面へオゾンの照射に際して、表面における欠陥や微細なダメージを与える恐れのあるMHZ超音波振動や高圧ジェット照射を必要としない。しかしこれらの物理作用はラジカル発生には極めて有効なので、このようなダメージ発生の恐れのない場合は、本発明においてこれらの物理作用との併用が好ましい場合もある。

【0025】HMDS膜除去のような強力な洗浄効果を要する場合は上記のような理由から過酸化水素を添加することが望ましい。これは従来から利用されてきた塩基-過酸化水素洗浄の有機物並びに溶剤除去効果が基板表面でラジカルを強く発生させることで強化されるからである。加温は一般にラジカル発生を加速する。従って本発明の処理では塩基水溶液の温度は $40 \sim 80^\circ C$ であることが効果の点で好ましく、さらに $50 \sim 70^\circ C$ が望ましい。温度が高いと液が泡立って好ましくノズルへの供給が出来ない。そして低ノズルを2連にし、1個では加熱した塩基水溶液を1個では加熱した過酸化水素溶液を射出し、板表面で反応が行われる。【0026】有機強塩基を使用する場合、TMAHあるいはコリンの $0.05 \sim 0.2$ 重量%、 H_2O_2 の $0.1 \sim 5$ 重量%の水溶液を使うと、処理後自体はAPMに比し有機物を除去する能力が弱く、単なる $70^\circ C$ の浸漬処理に適用してもHMDS膜をほとんど除去出来ない。しかし同じ組成の液で本発明を実施すると、1分以内にHMDS膜の除去が可能となる。この処理液は OH^- イオン濃度が高くラジカルによる洗浄加速が強力に行われるのである。

36

【0027】電子デバイス用基板面において塩基水溶液の隅い凹部を修飾させるには2つの方式が実用的である。一つは基板面に対して垂直に回転軸によって基板を回転し、基板面に対し斜方向から設置するノズルによって放出する機構を利用するものである。回転軸が基板の中心になる場合はスピンドル洗浄と同様の構構である。回転は $70 \sim 150$ rpm程度でよい。回転軸のまわりに複数個の基板を配置することも可能である。前者の場合ノズルの向きは基板中央であり、後者の場合はノズルは基板面に敷け、放出は回転軸側から行う。他の一つは角形の基板に対して効果的なもので、基板面を正確に配置し、上方から該液を下らせる。

【0028】本発明において非常に重要なのは、発生する H_2O_2 、ラジカルや OH^- ラジカルの寿命が極めて短く

59

(5)

特開2009-1263182

7

(ミリ特以下) オゾン水溶液を基面に噴射した場合、基板上での液滴の飛沫において面上の剥離位置に近い面積しかラジカル作用が及ばないことである。例えば100ppmのスピリコン溶液で斜方向のノズルから、1重量%の希コリン水を放出してHMDSを塗布したシリコン面に塗膜を作り、試みにウェーハの中心部に100ppmのオゾン水溶液を垂直に300mm/分で導入すると、HMDSが除かれる領域はウェーハ中央の半径約3cmの円内だけである。従って実用に際しては第2ノズルの先端に環状の孔を明け、噴射オゾン水溶液の群によりウェーハ全面でラジカル反応が進むよう孔の位置と大きさ、形状を調整する必要がある。ウェーハ全面でラジカル反応を進行させる為には、複数のオゾン水溶液供給用第2ノズルを設けるとラジカル反応領域を全面化しやすくなる。

【0029】装置内の液の流れる部分の材料としては、フッ素樹脂(PTFEとPFA等)並びに石英ガラスが必要である。しかしオゾンはアルカリ性で直ちに分解する為、装置の筐体や構造物等については通常のプラスチックで十分である。以下に実施例で本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例で何等限定されるものではない。

【0030】

【実施例】各実施例で実験に使用したオゾン水溶液は、小型の放電方式のオゾン発生装置に1%のチップを含む酸素を11%程度流してオゾン濃度約200mg/lとしたものを、加圧空気による圧送が可能な石英ガラス管途中の100~150℃の熱媒にバブリングさせて作成した。オゾン濃度が1~30ppmに達した段階でバブリングを停止し、所定の流速で第2ノズルに圧送した。

【0031】洗浄後の残存有機物の定量的評価は、洗浄・乾燥を終えた直後のウェーハから2cm×2cmのチップを切り出し、Anal.Chem.Vol71p355(1999)に示されている $^{13}C(d,n)^{14}N$ の核反応を利用した荷電粒子放射化分析で表面残存炭素量を求めた。本国半導体工業会が1997年に発表したロードマップでは2009年にDRAM256Gビットで有機炭素量は 1.8×10^{11} 原子/cm²とされている。そこで分析結果がこの値以下であれば十分に有機汚染除去がなされたこととした。

【0032】全ての実施例で活性炭等のケミカルフィルターを装置した領域からの有機汚染防止が図られた。ガラス16のケリウムセル内で実施された。この環境は、熱処理後のシリコンチップを24時間静置してもその間の汚染有機炭素汚染量が上記荷電粒子放射化分析で 2×10^{11} 原子/cm²以下のレベルで管理されている。

【0033】【実施例1】従来から使われていた400ppmまで回転可能な軟質スピンドルサードライヤ

8

ーを改造し、ウェーハに液を供給するノズルを追加したのが図1に垂直断面図を概念的に示した本発明の例の試験装置である。回転軸1で回転するPTFE製第2上に4箇所PTFE製支持柱3で被洗浄体のシリコンウェーハ4が保持されている。

【0034】斜方向からほぼウェーハ中央に向けて塩基の水溶液を射出出来るPTFE製第1ノズル5(点線は液の射出方向を示す一対も同じ)と、液滴の細かい噴霧を得る為の細孔を設けた球状部6で塗布したオゾン水溶液を石英ガラス製第2ノズル7とを接続した。細孔の位置と大きさは噴射部がほぼ等間隔の同心円を描くように作成した。第1ノズルへの導入管(PFA製)8には途中に石英ガラス栓を用いた温水器9が挿入される。図には示されていないが複数の超純水リンス用ノズルが別にある。図の温水器部を除いた部分は蓋閉出来かつ底に排水口のあるポリエチレン製容器(図示せず)に格納されている。

【0035】洗浄に供した試料の故意汚染はHMDS塗布による。塗布後濃度を定めて100℃で1分の処理を行ったものを使用した。塩基の水溶液はAPMを使用した。但し組成はアンモニウム：過酸化水素：水＝1容：1容：1を意である。APMでは加熱すると温度が高い程反応が激しくなる。故意の特性キレート剤が添加されている商品名H1R1NBP過酸化水素を使用すると加熱しても反応が少ないので、これを使用し加熱温度も50℃とした。ウェーハの回転を100rpmとし、第1ノズルのAPMは300mm/分で、第2ノズルは速度200ppmのオゾン水溶液を300mm/分で、同時に1分間の噴射を行った。

【0036】この処理に連続してリンスノズルから15秒の超純水リンスを行い、一旦回転を停止して表面を観望したところ、全面が濡れており親水性化していてHMDSは一応除去出来ていることが分かった。その後400rpmでスピンドル洗浄を行い、直ちにウェーハの中央部と周辺部で2cm×2cmの試料を切り出して残存炭素量の荷電粒子放射化分析を行った。分析結果は中央部が 7×10^{11} 原子/cm²程度、周辺部が 1.6×10^{11} 原子/cm²で、この洗浄処理により十分にHMDS膜が除去出来ている。

【0037】【比較例1】第2ノズルのオゾン水溶液の噴射を行わない他は全く実施例1に同様に行った。即ちAPMによる1分間のスピンドル洗浄を行った。純水リンス後一旦回転を停止したところ表面はまたかなり疎水性であった。同様の荷電粒子放射化分析で残存炭素量が $10^{11} \sim 10^{12}$ 原子/cm²で、HMDSはかなり残存しており、洗浄効果があったとはいえない。

【0038】【実施例2】実施例1ではAPM自体が有機物を除去する作用が強い点はあるが、排水にアンモニウムが強く環境汚染対策にかなりの考慮が必要である。またAPM自体材料、が約1モルあたり、排水処理

(6)

特開2009-126318 2

9

の点でも負荷が大きい。そこで有機物分解能力は劣るが、塩基が0.01モル程度で、臭もほとんど無くしかもかなりの濃縮・洗浄効果のあるコリン・H、O₂で実施例1と同様に実験した。第1ノズル液への供給量はコリン0.1重量%、高純度H₂O 2重量%とした。A P Mに比し発泡が少なく、加熱温度も70℃とした。この他は全く実施例1と同様にを行った。乾燥水リニア直後で全面が親水性になり、乾燥直後の荷重電子放射分析の結果は残存炭素量が 1×10^{11} 原子/cm²以下でH M D S膜は十分に除去出来ている。

【0039】〔比較例2〕第2ノズルのオゾン水溶液の噴射を行わない他はまったく実施例2と同様に実施した。洗浄・乾燥直後の荷重電子放射分析結果は 1×10^{11} 原子/cm²以上になり、H M D S膜はほとんど除去出来ていない。

【0040】〔実施例3〕実施例1の第2ノズルは球状先端のノズル孔の加工に関して微妙な調整が必要で、荷重の振ったものを作るのが難しい。そこでこの実施例では複数の単純な筒状ノズルでオゾン水溶液を噴射させる方式とした。実施例1の装置で第2ノズル7の代わりに内径が第1ノズルの約1/2の3本の第2ノズルを設ける。図2にその配を断面図で示す。ウェハ4の上方に塩基水溶液用ノズル5の位置を外して、3本の第2ノズル16、17、18が、それぞれの方向が約120°の角度となるように、また中心部及び中心からウェハ半径のほぼ1/3の距離の位置並びにほぼ2/3の距離の位置のウェハ面上に向けて斜方向から射出するように配置されている。オゾン水溶液をそれぞれの第2ノズルから100ml/分で噴出させる他は実施例2とまったく同様に実施した。洗浄・乾燥直後の荷重電子放射分析の結果は残存炭素量が 1×10^{11} 原子/cm²以下で、前実施例と同様にH M D Sが除去出来ることが分かった。

【0041】〔実施例4〕実施例3における塩基水溶液の代わりにT M A Hに換えてその他は全く実施例3と同様に実施した。即ち、塩基水溶液はT M A H 0.1重量%、H₂O 2重量%の組成が使われた。洗浄・乾燥直後の荷重電子放射分析の結果は残存炭素量が 1×10^{11} 原子/cm²以下で、前実施例と同様にH M D Sが除去出来ることが分かった。

【0042】〔実施例5〕本発明の荷重除去能力を測るために、放射性同位元素をトレーサとして洗浄による放射能強度の減少に評価するR Iトレーサ法を用いた。即ち半減期6時間の^{99m}T cで標識した炭素微粒子を臣李松樹用のテクネチウム装置を用いて作り (Appl. Radia. Isot. No.46, p.157(1995))、H M D S塗布したシリコンウェハ表面にこの微粒子を付着させ、有機物で覆った後に除去を難しくした炭素汚染試料を作った。炭素微粒子のサイズは大部分が0.05〜0.2μmである。微粒子の炭素汚染がほぼウェハ全面に均一になされたか

15

どうかは、イメージングプレートでこのウェハを露光してラジオホルミノグラフィ解析を行うことにより、画像の濃淡で判断出来る。この場合は均一に黒化しており、微粒子が発する放射線強度は平均で80 P S L /mm² (ラジオホルミノグラフィ単位)であった。この試料に対し、実施例3とまったく同様に乾燥・高純度水素・オゾン水処理を行った。洗浄・乾燥後にウェハをイメージングプレートで露光し、解析を行ったところ、画像はまったくバックグラウンドだけとなった。即ち放射能は平均で2 P S L /mm²であった。従って本発明により有機物膜に炭素微粒子で固着された微粒子を十分に除けることが分かる。

【0043】〔実施例6〕液晶用ガラス板に付着した有機物に対する洗浄効果を評価するために、故意に汚染した石英ガラス板を洗浄対象としてシミュレーションすることとした。手法は前実施例と同じ放射性トレーサ法である。石英ガラス板は20cm×20cm×4mmの板を準備し、クリンルーム雰囲気からの有機物汚染量が最も多いとされているD O Pを故意汚染の対象とした。まず¹⁴Cで標識したD O Pを混合し、石英ガラス板の片面の15箇所をランダムに塗布した。実施例5と同様に故意汚染の状態をイメージングプレート1の露光とその解析によって画像化しておき、最も濃い領域が¹⁴C濃度が 2×10^{11} 原子/cm²であることを確認した。その後、図3に故意の汚染を断面図で示したような洗浄は膜除去で洗浄を行った。石英ガラス板15はP T F E製ガイド枠14にセットして洗浄槽体に入れた。これを、下方から上方へ15cm/分の速さで、回転する2つのロール状のフッ素樹脂製ドラム15の間を通して移動させた。被洗浄槽体の裏面側に設けられた炭素微粒子のノズル16から、80℃の0.1重量% T M A H水溶液をロールと板の接触面に滴下すると被洗浄槽体面に沿って液が流下する。供給量は片面あたり300ml/分とした。被洗浄槽体の裏面に垂直な方向に2cm×2cmに設けられた石英ガラス管17、18には、2cm径の細孔(ノズル孔)があって管内に供給する30ppmのオゾン水がこの細孔から被洗浄槽体の表面面に噴射される。該ガラス管は長さ方向に2cm振幅の往復運動する機構を付属させており、この動作で板面の流下液は板全面に拡がると共にオゾンが分解し洗浄が行われる。板全面の洗浄が終わった後、T M A H液の供給を止め、同ロール15を離し、石英管17、18からの液供給を逆流水に切り換え、被洗浄槽体を下降させてリンスを下降後高圧高純度水を吹付けて乾燥した後、イメージングプレートで露光を行った。その解析によれば汚染面に最も濃度の高かった領域の¹⁴C濃度は 8×10^{11} 原子/cm²まで減少していた。従ってD O Pは塩基に対し高純度水素の添加がなくても十分に除去出来た。

【0044】〔実施例7〕アルミニウム面は環境中の有機物を極めて吸着しやすいので、有機物汚染を受けやす

(7)

特開2001-203182

11

い板状の試料を汚濁物分析の為分析室に移送するような場合は有機物を十分に除去したアルミニウム板で囲む移動機構からの試料の有機汚染を防止出来る。そこでアルミニウム板の洗浄を実施例6の装置を用いて行った。洗浄前の試料の表面は有機汚染しているので水接触角が 32° であった。TMAH 10ppmと H_2O_2 200ppmを含む希薄塩基水溶液と10ppmオゾン水の組み合わせの他は実施例6とまったく同様に処理した。洗浄後の水接触角は 4° 以下となった。有機汚染は実質的に除去出来ている。

【0045】

【発明の効果】本発明は半導体分野の塩基-過酸化水素洗浄をはじめとして金属表面処理等に用いられるアルカリ洗浄等すべてにおいて、オゾン分解で生じるラジカルにより特に有機物除去と微粒除去の能力を大幅に強化出来る。塩基とオゾンの混合により特に H_2O_2 は触媒としてラジカルが発生するが、この反応は特に固体表面で起こりやすいためから汚染のある表面で起こる。しかもラジカルの寿命が極めて短い。そこでこの混合を被処理部材料表面で効率よく行わせる為に装置と液噴射で組み合わせ本発明が、装置処理の本質的課題であったスループットの向上を可能ならしめた。即ち強力な洗浄に要する洗浄時間が、表面における状態や性能にダメージを与える恐れのある物理的作用を利用しないでも、1分程度で済むことになったのである。通常のフォトリソグラフィ工程で使われ、使用後の完全な除去を必要とするHMD-S膜は、従来からの微粒除去に有効な湿式洗浄では短時間で十分な除去が出来なかったが、これすら可能とした。

【0046】本発明の実施に際して使用するオゾンはアルカリ性液中では短時間で完全に消失するので、本装置を構築する容器や排水槽等のためのユーティリティに特に特別の対策を要しない利点がある。本発明の実施に際し、最終的に環境に対して影響するのは塩基だけである。この場合コリンを使用することの塩基は本来重要な本

半導体物質であって容易に生分解する。従って通常の廃液で完全に処理出来る利点がある。

【0047】塩基として有機酸塩基を使う限り、クリーンルーム雰囲気を得除する有害ガスの発生はほとんどなく、本発明の装置は簡便な気密と排気設備が満足されればクリーンルーム環境に設置出来る。即ちドラフト設備を必ずしも必要としない。従ってインラインで洗浄を行える利点がある。

【0048】

19. 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を枚葉スピン洗浄方式でオゾン水溶液を1箇のノズルの噴射により行う場合の装置の概念を示す縦断面図

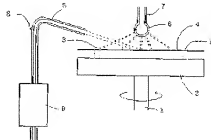
【図2】枚葉スピン洗浄方式でオゾン水溶液を複数のノズルの噴射により行う場合の装置の概念を示す縦断面図

【図3】本発明を被洗浄基板の面を鉛直に移動させて実施する場合の装置の概念を示す縦断面図

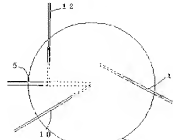
【符号の説明】

1. 装置の回転軸
2. ウェーハ支持の為の円板
3. ウェーハ支持柱
4. 被洗浄ウェーハ
5. 塩基水溶液用の第1ノズル
6. オゾン水溶液用ノズルの柱状
7. オゾン水溶液用の第2ノズル
8. オゾン水溶液導入管
9. 温水器
10. 1.1. 1.2. オゾン水溶液用の複数の第2ノズル
36. 3. 被洗浄ガラス板
4. 被洗浄板のセット枠
15. 円筒状PVASポンジ回転体
16. 塩基水溶液用第1ノズル
17. 1.8. オゾン水溶液噴射用細孔の列をもつ被洗浄板に平行するノズル管

【図1】



【図2】



(3)

特開 2001-263182

【図3】

